

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR BERNARD ROQUES
INGENIEUR E. N. S. I. C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SILICIURATION DU MOLYBDENE

FIGURES

SOUTENUES LE

1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. AUBRY Président

M. R. GIBERT

M. R. FAIVRE Examineurs

M. P. LE GOFF

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR BERNARD ROQUES
INGENIEUR E. N. S. I. C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA SILICIURATION DU MOLYBDENE

FIGURES

SOUTENUES LE

1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. AUBRY Président

M. R. GIBERT

M. R. FAIVRE Examineurs

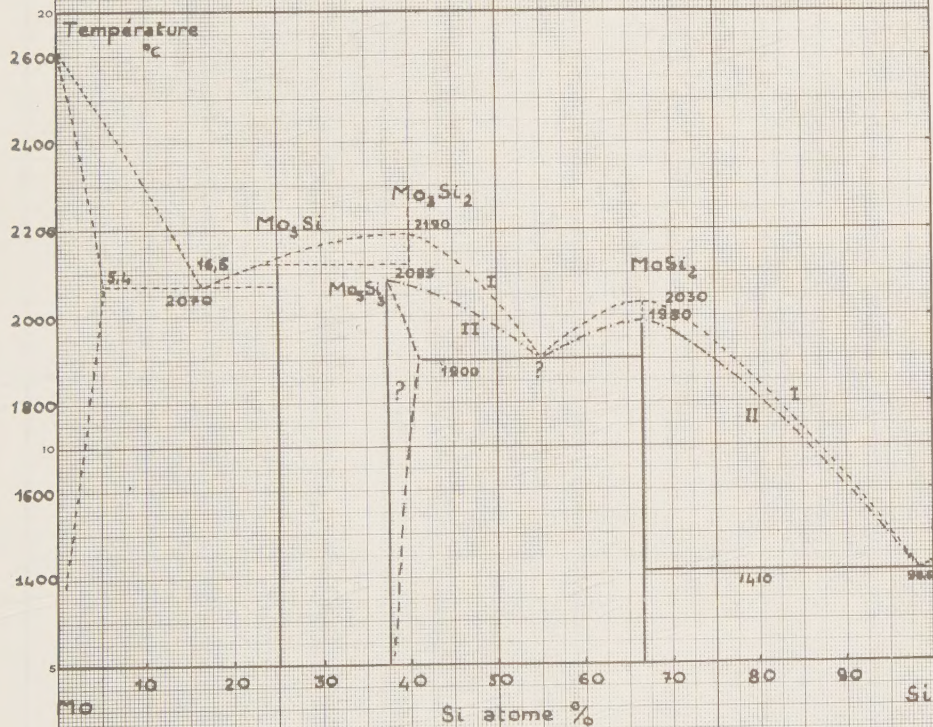
M. P. LE GOFF



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Figure 1

- Diagramme Mo-Si -



Réactifs	Composition	Température.	Réactions		
			MoSi ₂	Mo ₅ Si ₃	Mo ₃ Si
HF	ttes conc.	25°C	3 h. insol.	3 h. insol.	3 h. insol.
HCl	ttes conc.	ébull.	3 h. insol.	3 h. insol.	3 h. faibl ^t sol.
H ₂ SO ₄	ttes conc.	— 120°C	1 h. insol.	36N-120°C-1h. faibl ^t sol. Δm ## 1%	36N-120°C-1h. partiell ^t sol.
H ₃ PO ₄	conc. 60% Be	120°C	1 h. insol.	1 h. faibl ^t sol. Δm ## 3%	3 h. partiell ^t sol.
HNO ₃	ttes conc.	25 → 80°C	insol.	Sol. ± rapid ^t dès la tempér. ordinair ^e	
HClO ₄	65%	fumées blanches	insol.	solubles	
HF+H ₂ SO ₄	conc. 30+20	25°C	3 h. insol.		
HF+H ₃ PO ₄	conc. 30+20	25°C	3 h. insol.		
HF+HNO ₃ HF+H ₂ O ₂ HF+Br HF+Chlorate HF+bromate HF+iodate HCl+HNO ₃	conc.	25°C	Solubles - Réactions plus ou moins violentes suivant la concentration en HF.		
	ttes proportions.	25 → 80°C	80°C-insol.	Sol. ± rapid ^t à ttes températures et proportions du réactif.	
H ₃ PO ₄ +H ₂ O ₂	conc.	120°C	1 h. faibl ^t sol. Δm=3%	1 h.	- sol.

TABLEAU I

REACTIVITE DES SILICIURES EN SOLUTION ACIDE

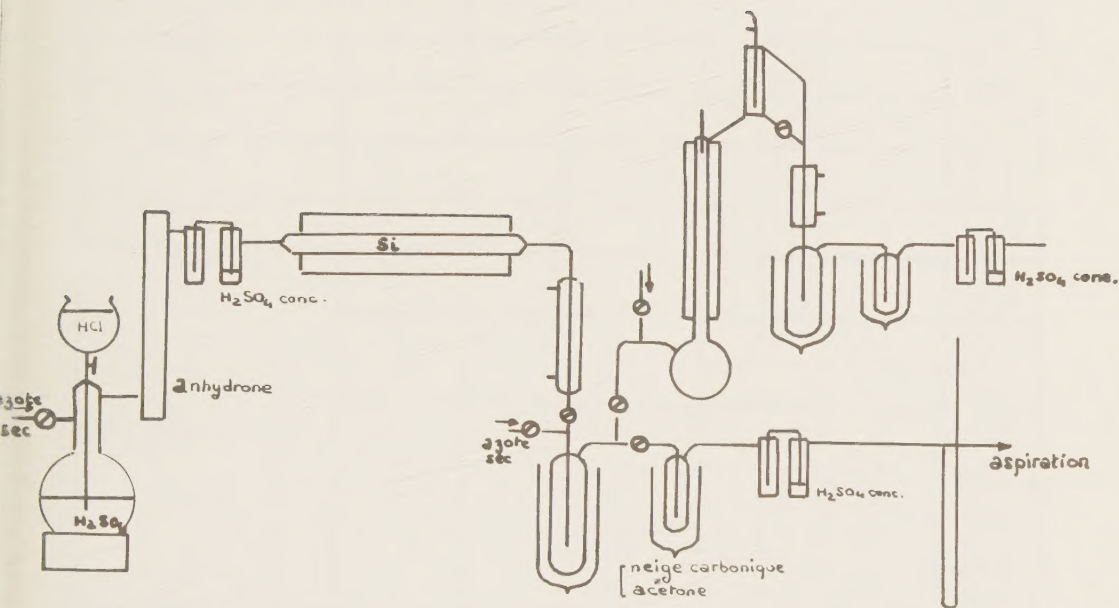


Figure 2 - Préparation du silicichloroforme -

TABLEAU II

-FORMATION de MoSi_2 SOUS ARGON - 1ère Série-

Réaction isotherme		Préparation des poudres		
Température $^{\circ}\text{C}$	Durée h.	Uniformisation durée mn	Conditionnement des échantill.	Mo com biné % =100a
1 000	2	30	tassé	0
1 030	2	30 60	tassé tassé	35,5 26,6
1 050	1	30 60	tassé tassé	16,9 8,0
1 060	2	30 60	tassé tassé	55,2 48,9
1 070	1	30 60	tassé tassé	43,5 37,2
1 095	2	30 60	tassé tassé	71,1 67,6
influence du pastillage	1	30 - -	tassé comprimé $5,5 \text{ t/cm}^2$ 9 t/cm^2	63,8 63,1 52,0
		30 -	tassé comprimé $2,2 \text{ t/cm}^2$	60,1 261,0
		-	$3,4 \text{ t/cm}^2$	59,2
	1	30 -	$4,5 \text{ t/cm}^2$	54,6
		-	$5,8 \text{ t/cm}^2$	51,4
		-	$7,2 \text{ t/cm}^2$	47,9
		-	9 t/cm^2	46,2
	2	30 60	tassé tassé	82,0 79,0
1 150	2	30 30 60	tassé tassé tassé	90,0 88,8 85,7
influence de l'uniformisation	1	30 60	tassé tassé	85,0 82,7
		30 60	tassé tassé	93,0 91,7
1 185	2	30 60	tassé tassé	96,6 96,4
1 190	1	30 - - - -	tassé comprimé 4 t/cm^2 $5,8 \text{ t/cm}^2$ $7,2 \text{ t/cm}^2$ $9,5 \text{ t/cm}^2$	94,5 92,6 87,8 84,3 79,2
influence du pastillage	1	30	tassé	93,2

Figure 3 Formation de MoSi_2
sous argon Série I



Réactions de mélanges tassés

Courbes	Durée d'uniformisation des mélanges (mn)	Durée de réaction isotherme (h)
I	30	2
II	60	2
III	30	1
IV	60	1

Figure 4. Formation de MoSi_2 sous argon.

Influence du pastillage

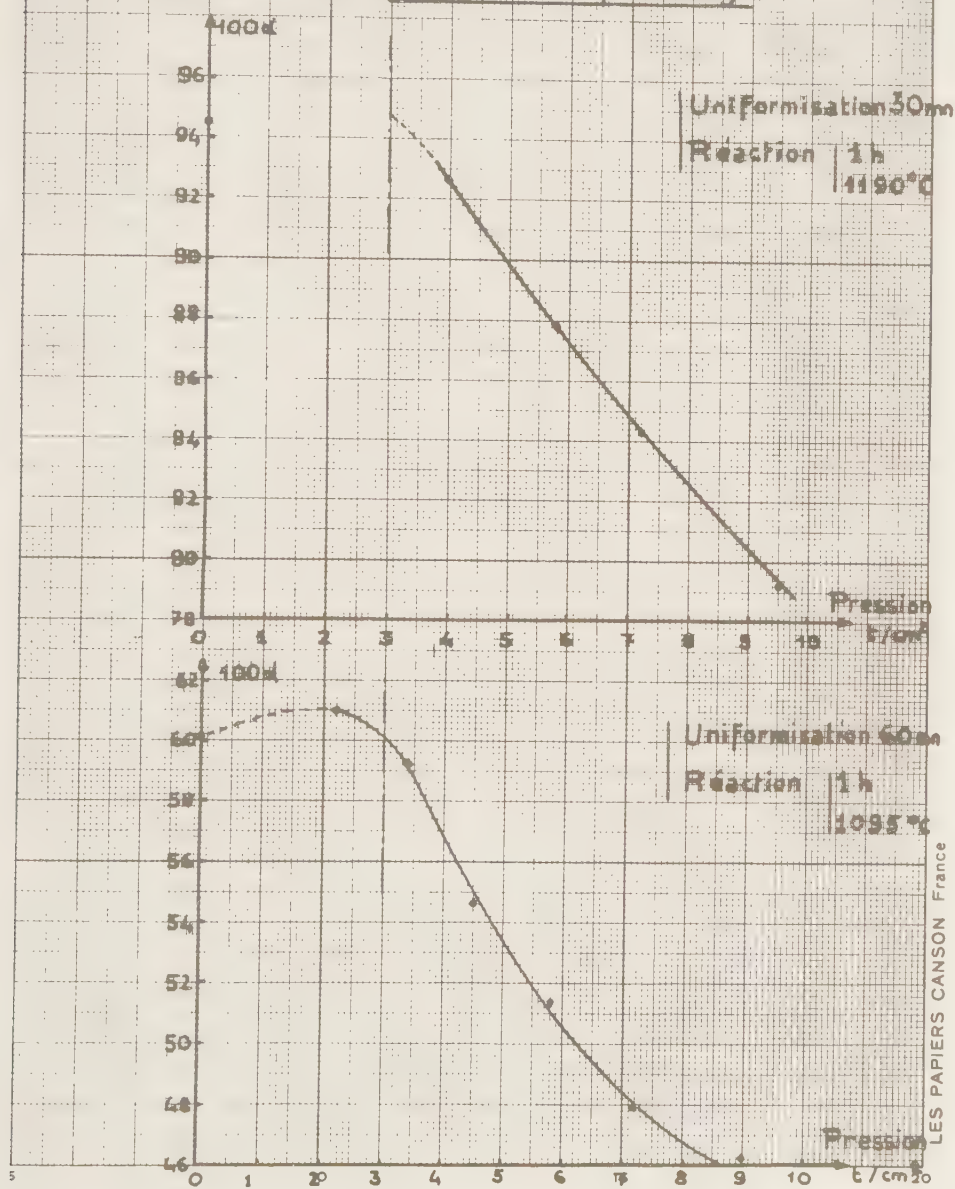
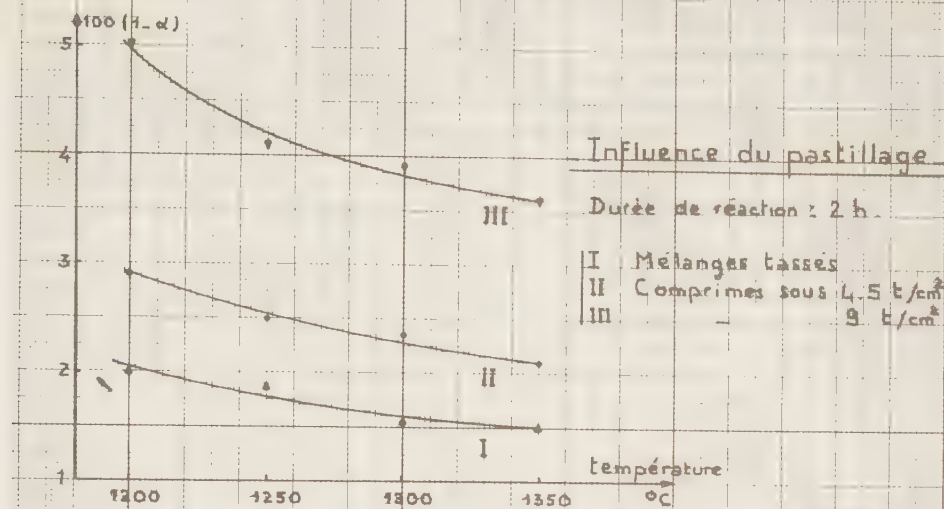


TABLEAU III

FORMATION DE MoSi_2 SOUS ARGON - 2ème Série -

Mélanges traités		Réaction isotherme		Produits de réaction		
Composition	Etat des échantillons	Température °C	Durée h	Mo% non combiné $100(1-\alpha)$	Si résiduel/stœchiom. %	Mo non réactif. %
Mo + 2 Si	finement divisé	1 200	2	2,0		
Mo + 2 Si		1 250	-	1,9		
Mo + 2,02 Si		-	-	1,6		
Mo + 2,04 Si		-	-	1,6		
Mo + 2,10 Si		-	-	1,2		
Mo + 2 Si		1 300	-	1,55		
Mo + 2 Si		1 350	-	1,5	98,5	0,0
Mo + 2,02 Si		-	-	0,7	99,5	0,2
Mo + 2,04 Si		-	-	0,1	100	0,1
Mo + 2,08 Si		-	-	0,1	102	0,1
Mo + 2,10 Si		-	-	0,2	102	0,2
Mo + 2,12 Si		-	-	0,0	103,5	0,0
Mo + 2 Si	comprimé 4,5 t/cm ²	1 200	2	2,9		
-		1 250	-	2,5		
-		1 300	-	2,35		
Mo + 2 Si		1 350	-	2,1	98,5	0,6
Mo + 2,02 Si		-	-	1,5	99,5	1
Mo + 2,04 Si		-	-	0,9	100	0,9
Mo + 2,08 Si		-	-	0,9	101,5	0,9
Mo + 2,12 Si		-	-	0,85	104	0,85
Mo + 2 Si	comprimé 9 t/cm ²	1 200	2	5,0		
Mo + 2 Si		1 250	-	4,1		
Mo + 2,04 Si		-	-	3,7		
Mo + 2,08 Si		-	-	3,6		
Mo + 2,12 Si		-	-	3,5		
Mo + 2,04 Si		-	3	2,8		
Mo + 2,12 Si		-	3	2,4		
Mo + 2 Si		1 300	2	3,9		
Mo + 2 Si		1 350	-	3,6	98	1,6
Mo + 2,04 Si		-	-	1,6	99,5	1,1
Mo + 2,08 Si		-	-	1,1	101	1,1
Mo + 2,12 Si		-	-	0,95	103,5	1

Figure 5 - Formation de MoSi_2 sous argon - Série 2



Influence d'un excès de silicium -

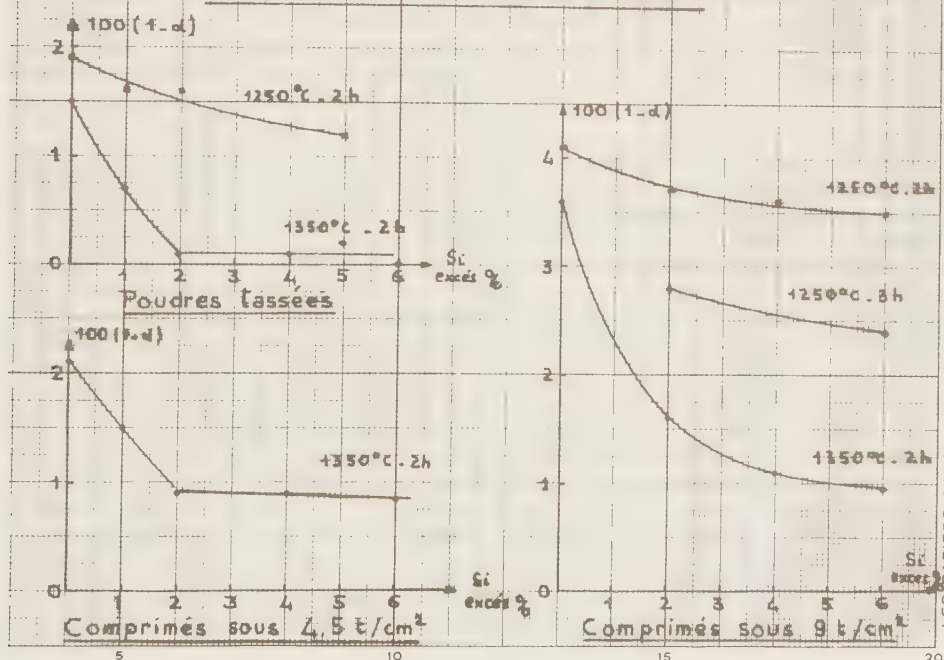


TABLEAU IV -

FORMATION DE MoSi_2 SOUS VIDE - Groupe I -

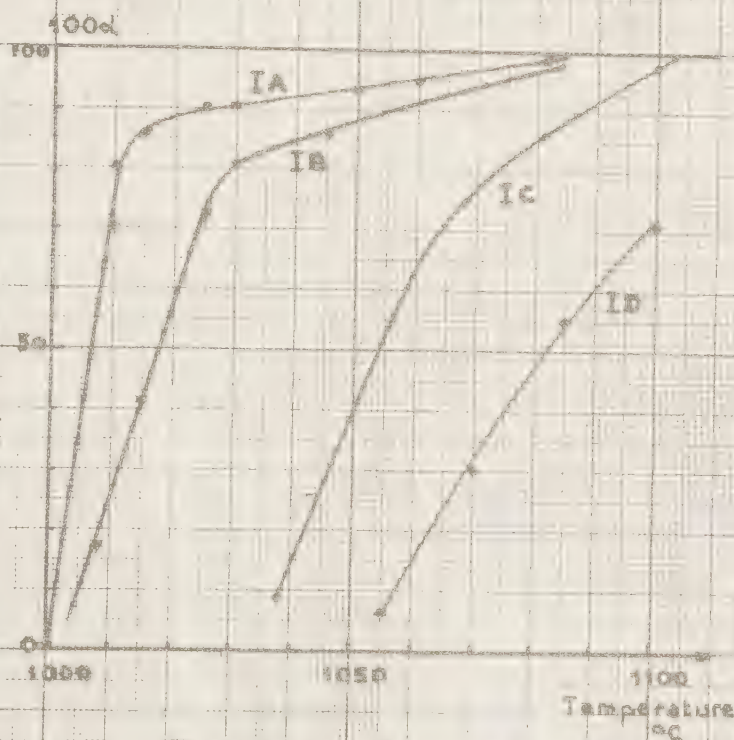
ESSAIS		PRODUITS DE REACTION	
Séries	Température	100 a	Phases présentes
I A	1 000	0	$\text{Mo}(v.F.), \text{Si}(t.F.), \text{Mo}_3\text{Si}(t.f.),$ $\text{Mo}(m), \text{Si}(m), \text{Mo}_5\text{Si}_3(f), \text{MoSi}_2(F)$
	1 010	70,5	
	1 010	80	
	1 015	86,1	
	1 025	89,8	$\text{Mo}(f), \text{Si}(m), \text{Mo}_5\text{Si}_3(v), \text{MoSi}_2(v.F.)$
	1 030	90,7	
	1 050	93,85	$\text{Si}(f), \text{Mo}_5\text{Si}_3(t.f.), \text{MoSi}_2(v.F.)$
	1 060	94,8	
	1 082	98,8	$\text{Si}(t.f.), \text{MoSi}_2(v.F.)$
I B	1 000	0	
	1 008	16,9	
	1 015	41,0	
	1 025	72,5	
	1 030	80,2	
	1 045	85,0	
	1 060	91,2	
	1 080	96,6	
I C	1 038	9,0	$\text{Mo}(t.F.), \text{Si}(t.F.), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m) \text{MoSi}_2(f)$ $\text{Mo}(m), \text{Si}(m), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m), \text{MoSi}_2(F)$
	1 056	55,0	
	1 058	74,0	
	1 081	80,4	$\text{Mo}(f), \text{Si}(m), \text{Mo}_5\text{Si}_3(f), \text{MoSi}_2(t.F.)$
	1 100	97,7	$\text{Si}(t.f.), \text{Mo}_5\text{Si}_3(t.f.) \text{MoSi}_2(t.F.)$
I D	1 055	6,8	$\text{Mo}(t.F), \text{Si}(t.F.), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m), \text{MoSi}_2(f)$
	1 070	20,0	$\text{Mo}(F), \text{Si}(F.), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m), \text{MoSi}_2(m)$
	1 085	54,9	$\text{Mo}(m), \text{Si}(f), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m), \text{MoSi}_2(m)$
	1 100	71,1	$\text{Mo}(f), \text{Si}(m), \text{Mo}_5\text{Si}_3(m), \text{MoSi}_2(F)$

Intensité des raies caractéristiques

- Notations: t.F. = très fort
F. = fort
m = moyen
f = faible
t.f. = très faible.

Figure 6

- Formation de MoSi_2 sous vide -



Essais du Groupe I

TABLEAU V-

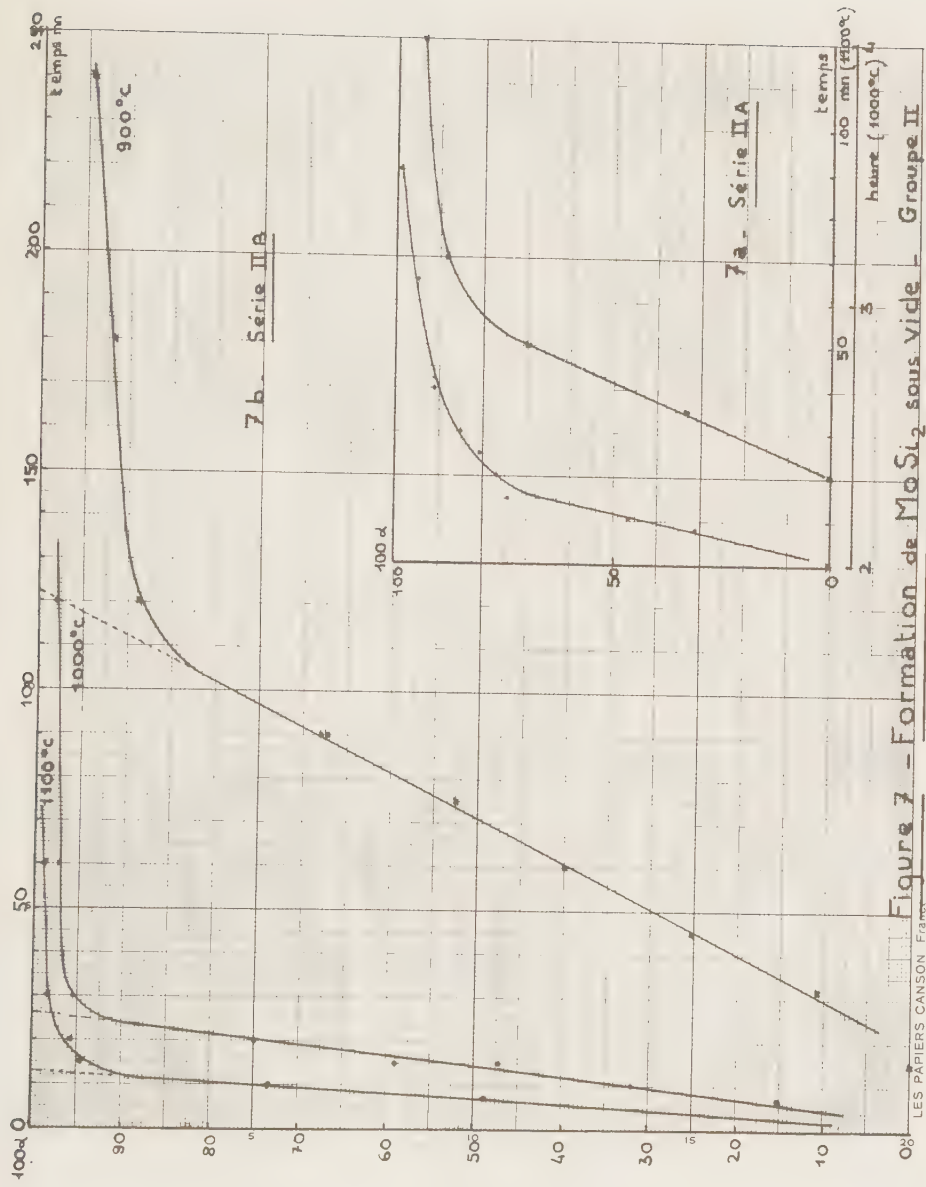
FORMATION DE MoSi_2 SOUS VIDE - Série II -

" Série II A "

Essais		Produits de réaction
Température	T	100 g
1 1000°C	8	21,2
	10,5	42,5
	15	74,5
	20	76,0
	25	80,4
	30	85,2
	40	91,2
	65	95,2
	90	99,0
1 000 °C	2h.	0
	2h.20	0
	2h.35	22,2
	2h.50	69,8
	3h.10	88,5
	4h.	94,0

" Série II B "

Essais		Produits de réaction	
Température	Temps	100 g	Phases présentes
800°C	15	0	
	22	13,2	Mo, Si, Mo_5Si_3 (t.f.), MoSi_2
	45	25,2	
	60	40,1	
	75	52,6	Mo\, Si\, Mo_5Si_3 \, MoSi_2 /
	90	67,2	
	90	68,0	
	110	88,8	
	150	91,8	
	240	94,5	
1 000°C	7	15,2	Mo, Si, Mo_5Si_3 (f.), MoSi_2
	10	32,1	
	15	59,0	Mo\, Si\, Mo_5Si_3 \, MoSi_2 /
	15	47,2	
	20	75,0	
	30	95,5	
	60	97,3	
	120	97,8	
1 100°C	7	49,0	Mo, Si, Mo_5Si_3 (m), MoSi_2
	10	73,5	
	15	94,7	Mo\, Si\, Mo_5Si_3 \, MoSi_2 /
	20	95,8	
	30	98,5	
	60	99,1	

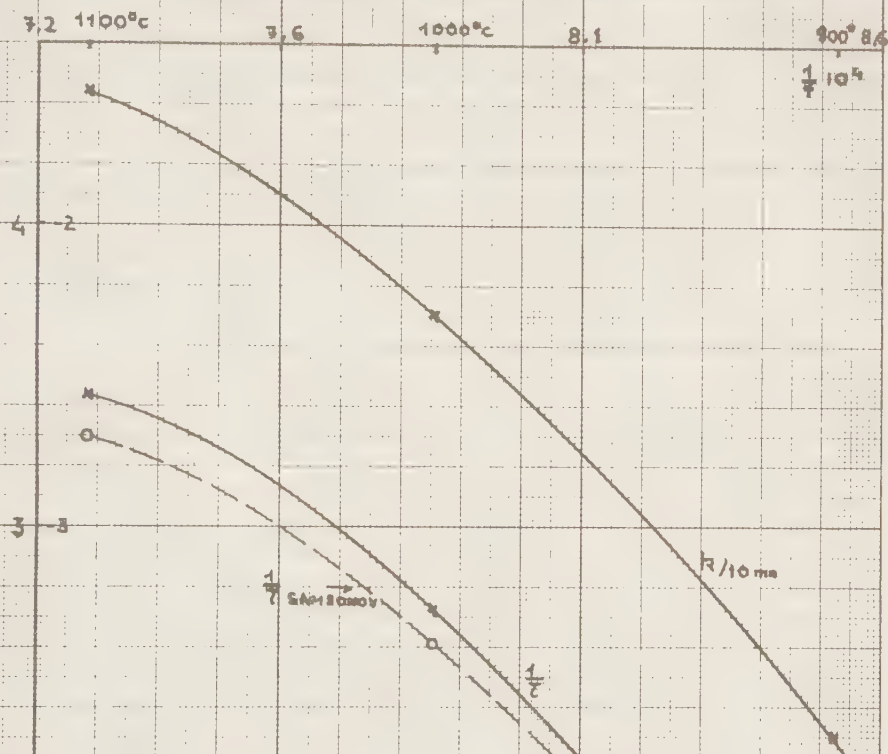


LES PAPIERS CANSON FRANCE

Figure 7 - Formation de MoSi_2 sous vide - Groupe II

Figure 8 - Formation de MoSi_2 sous vide

Série II B



$\theta^{\circ}\text{C}$	$k \pm 100 \Delta d / 10 \text{ mn}$	T_{mn}	$T_{\text{mn SAMSONOV}}$
1100	85	13	15
1000	40	27	30
900	10	122	120

TABLEAU VI -

FORMATION DE MoSi_2 ACTIVEE PAR SiCl_4

900°C	durée			
	t.mn	5	10	15
100 α		99,4	99,6	99,9

850°C	t.mn	3	5	7,5
	100 α	96,4	98,1	98,3

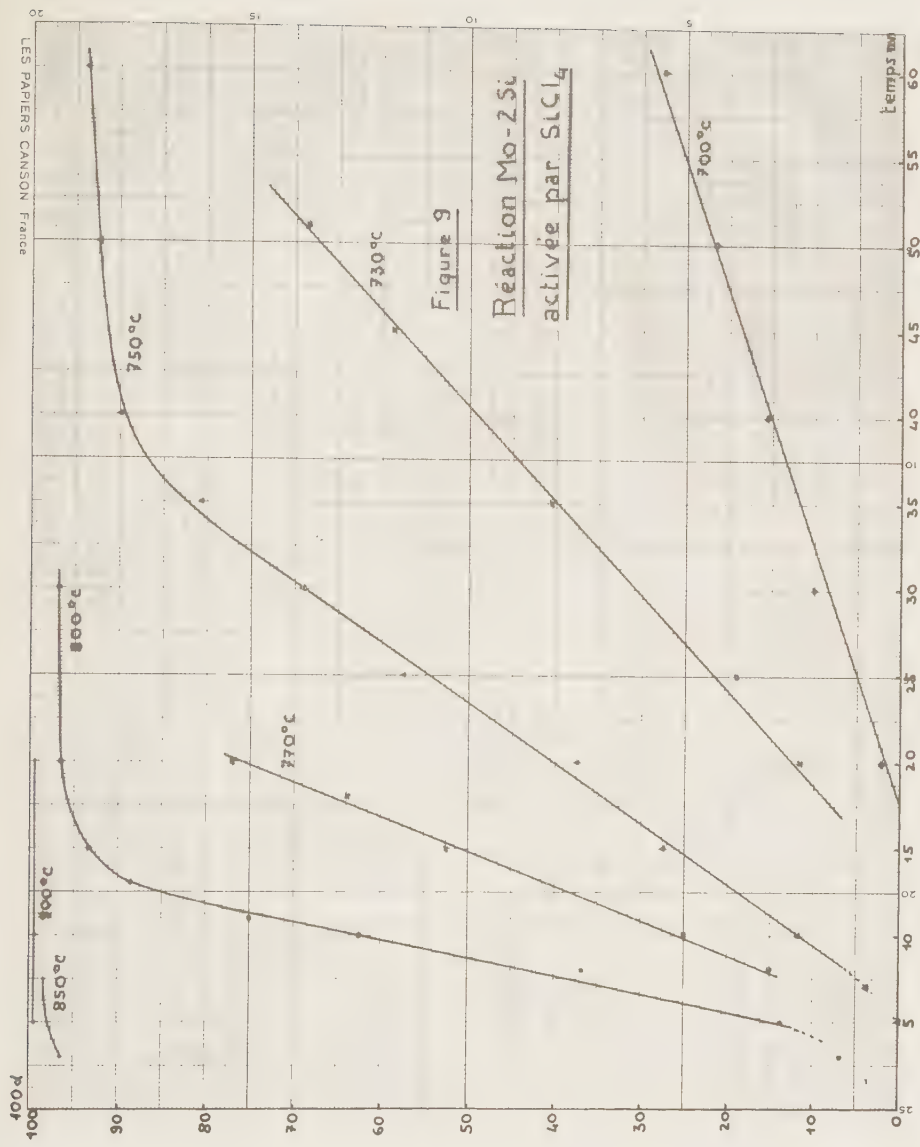
800°C	t.mn	3	5	8	10	11
	100 α	6,7	13,7	36,8	62,5	74,9
	t.mn	13	15	20	30	
	100 α	88,7	93,4	96,6	96,9	

770°C	t.mn	8	10	15	18	20
	100 α	14,9	25,1	52,5	63,8	76,9

750°C	t.mn	5	7	10	15	20	25
	100 α	0	3,7	11,6	27,4	37,6	57,3
	t.mn	30	35	40	50	60	
	100 α	69,1	80,7	89,8	92,3	94,1	

730°C	t.mn	20	25	35	45	51
	100 α	11,5	19,6	40,7	58,7	68,3

700°C	t.mn	20	30	40	50	60
	100 α	2,1	9,9	15,6	21,4	27,4



Réaction Mo-2Si
activée par SiCl₄

Figure 9

Figure 10

Réactions Mo-2Si
activées par SiCl_4

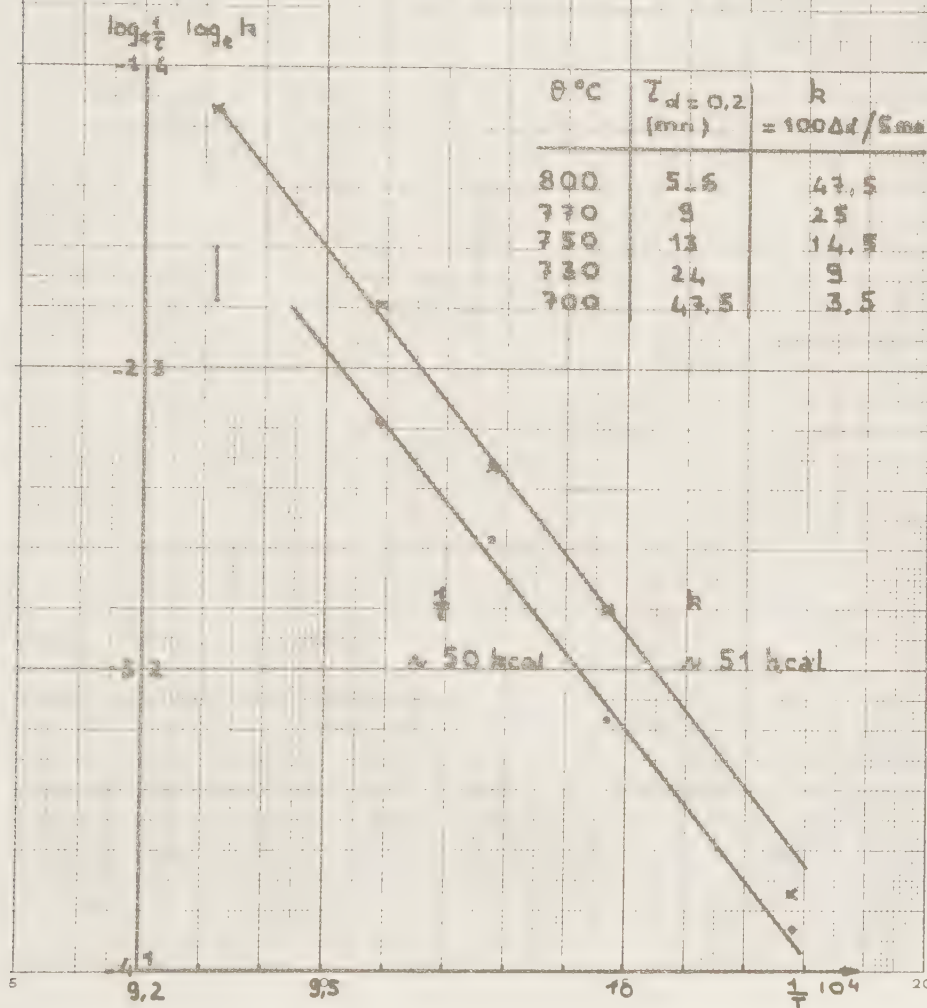
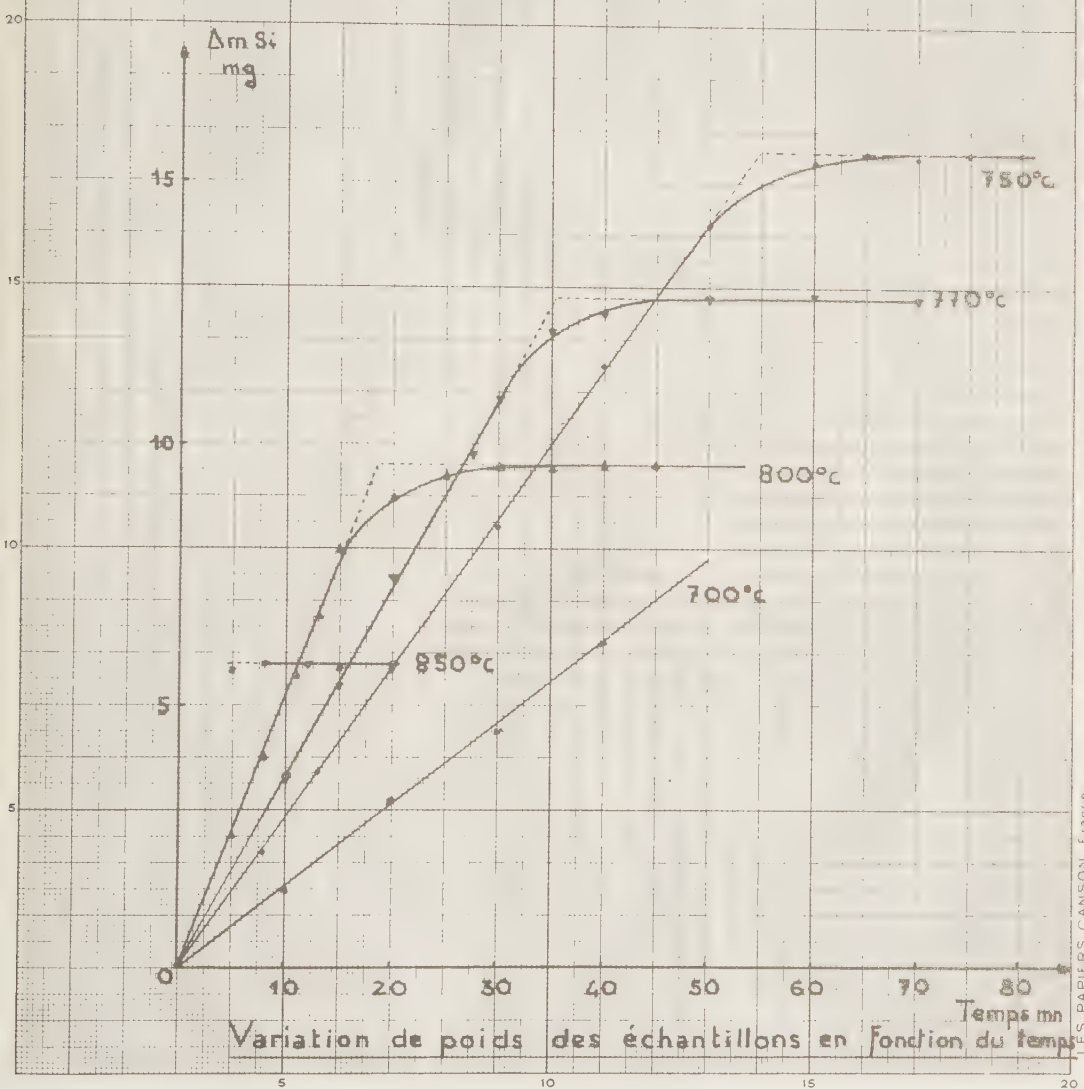


Figure 11

Réaction Mo-2 Si
dans un Flux ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$)



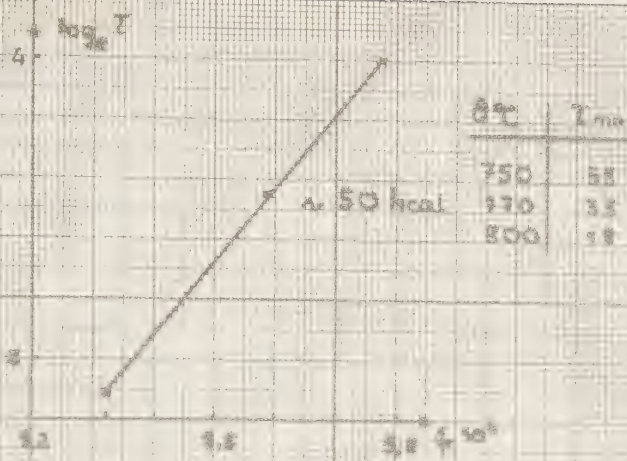


Figure 12a - Réaction Mo-251 sous $(\text{SiCl}_4, \text{H}_2)$

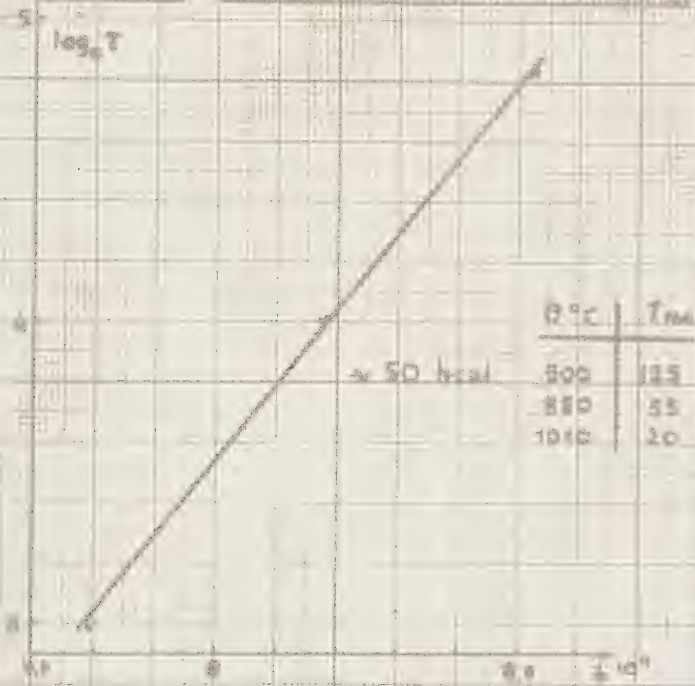


Figure 12b - Réaction Mo-251 sous $(\text{SiCl}_4, \text{Ar})$

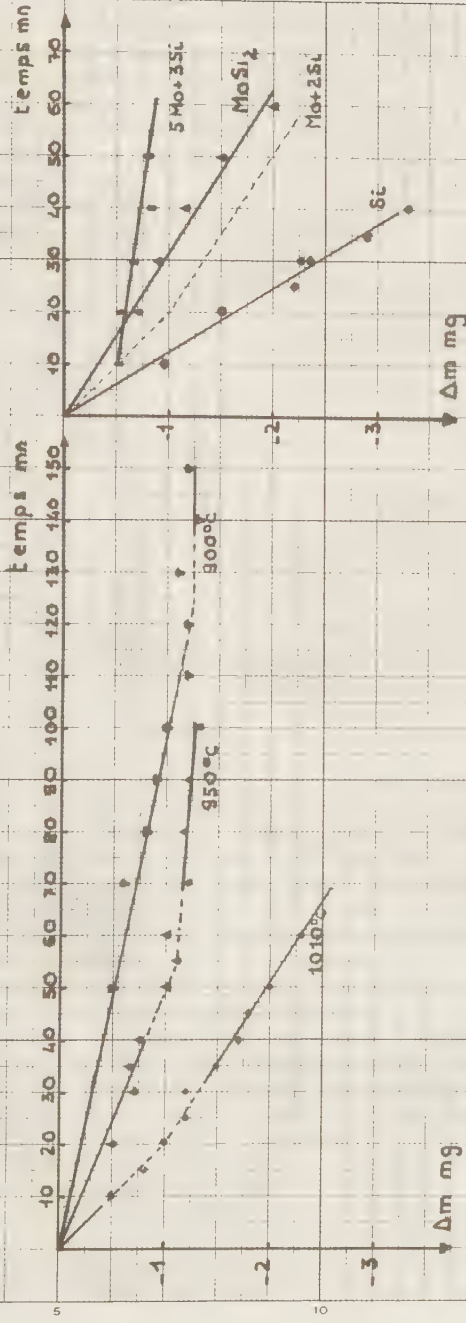


Figure 13 Réactions sous SiCl₄-argon

TABLEAU VII

REACTION(5 Mo + 3 Si) sous $(\text{SiCl}_4 - \text{H}_2)$

Prise d'essai : 300 ± 1 mg

$\text{m}_{\text{MoSi}} = 45 \text{ mg.}$

REACTION		PRODUIT			
Tempér. °C	Temps mn	$\Delta \text{m}_{\text{Si}}$ exp.(mg)	$\text{m}_{\text{Si}}(\text{mg})$ calculé	$\text{m}_{\text{Si}}(\text{MoSi}_2)$ exp.(mg) ²	$\text{m}_{\text{Si}}(\text{Mo}_5\text{Si}_3)$ calculé(mg)
900	15	15,8	60,8	57	3,8
	20	20,4	65,4	61	4,4
	25	24,9	69,9	67	2,9
	30	30,0	75,0	72	3,0
	30	38,9	77,9		
	35	32,3	78,3	75	3,3
	40	37,8	82,8		
	50	46,7	91,7	90	1,7
1 000	10	16,7	61,7	50	11,7
	15	22,8	67,8	58	9,8
	20	28,0	72,0		
	25	33,9	78,9		11,9
	30	39,9	84,9		
	30	40,4	85,4	76	9,4
	35	45,7	90,7		
	40	51,3	96,3	86	10,3
	45	57,0	102,0	91	11,0

Figure 14

Réaction 5 Mo-3 Si

sous ($\text{SiCl}_4\text{-H}_2$)

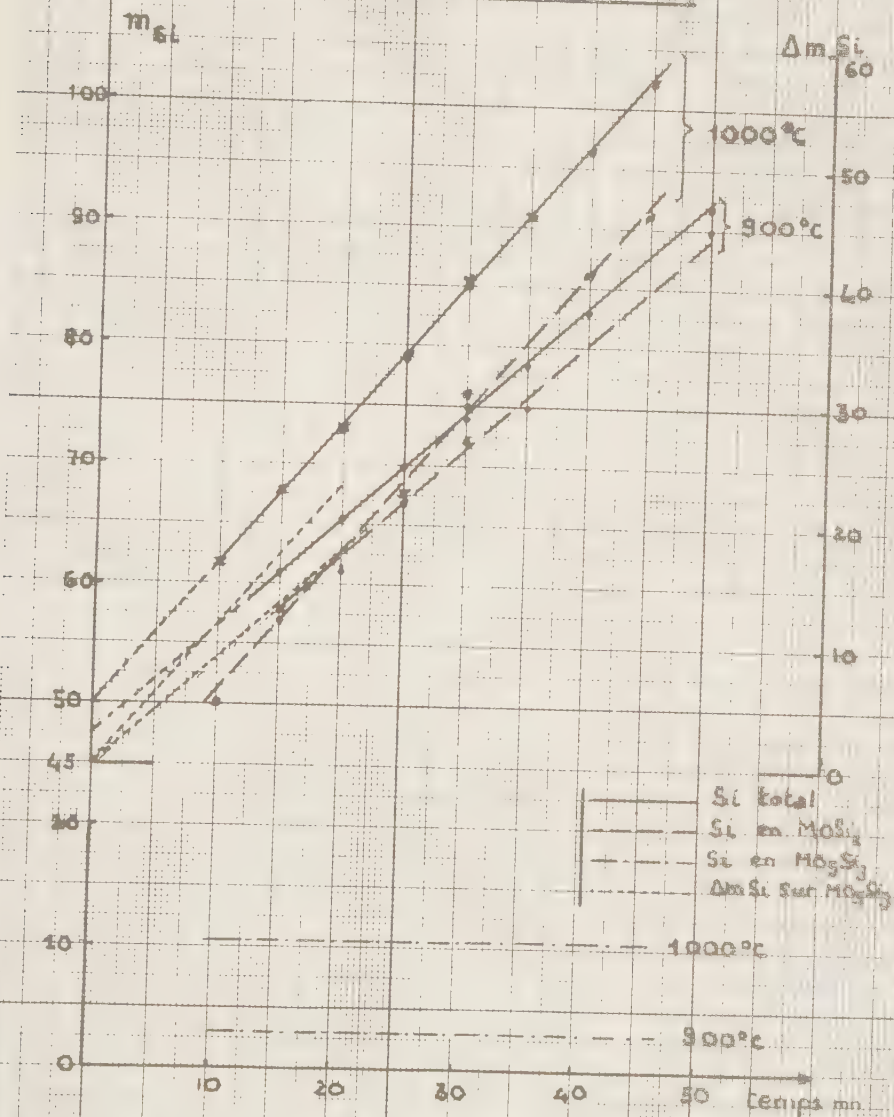
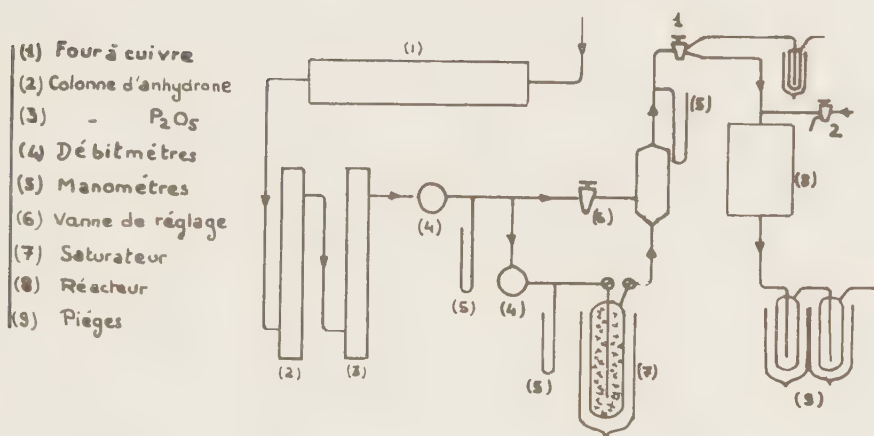
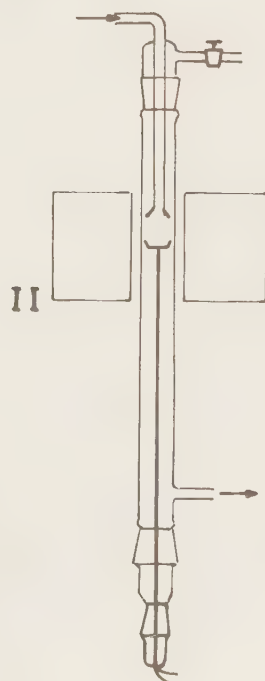
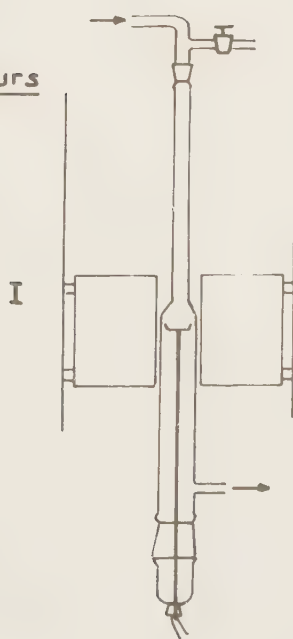


Figure 15 - Appareil de siliciuration
en phase gazeuse



Réacteurs



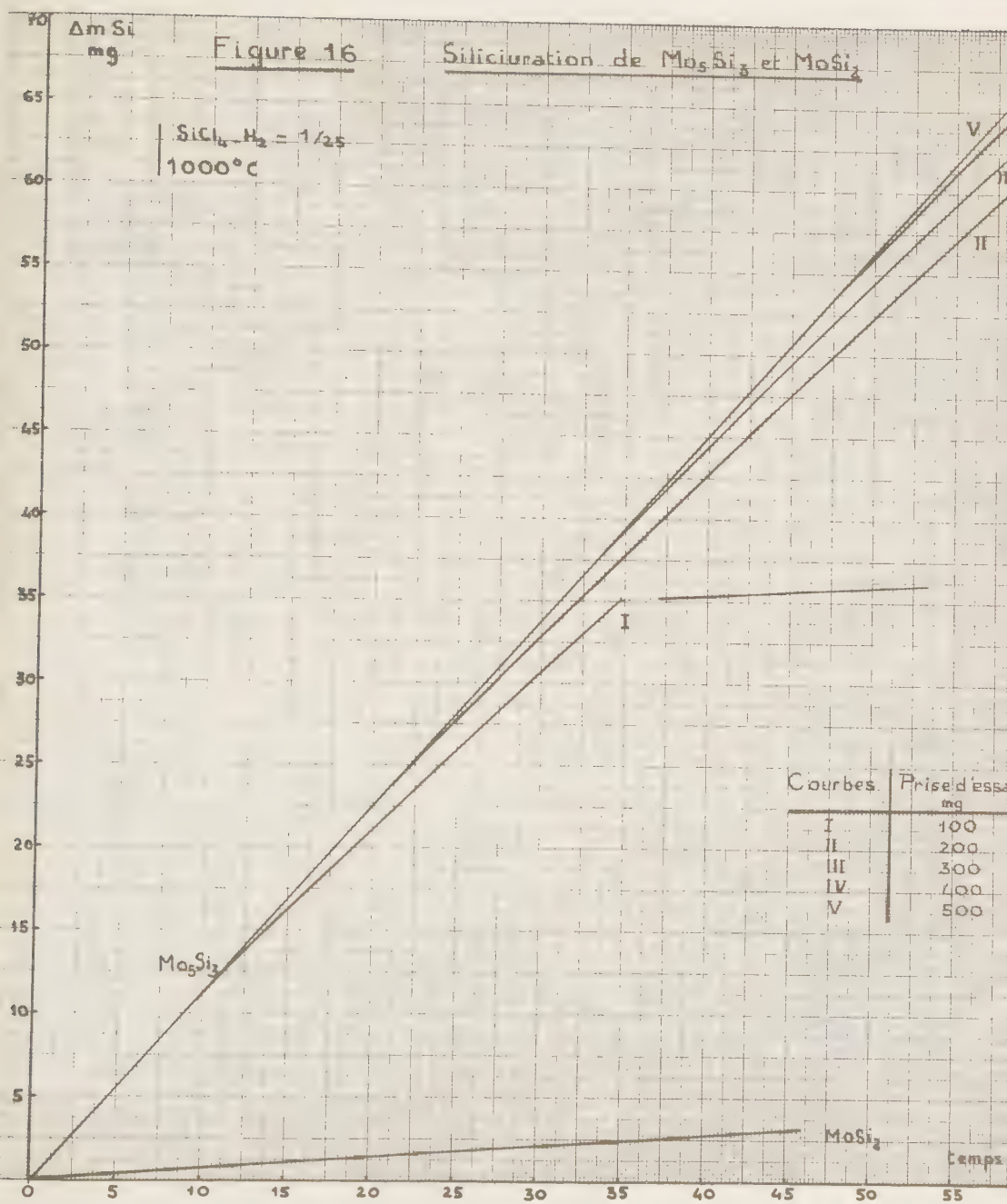


Figure 17 Siliciuration du molybdène

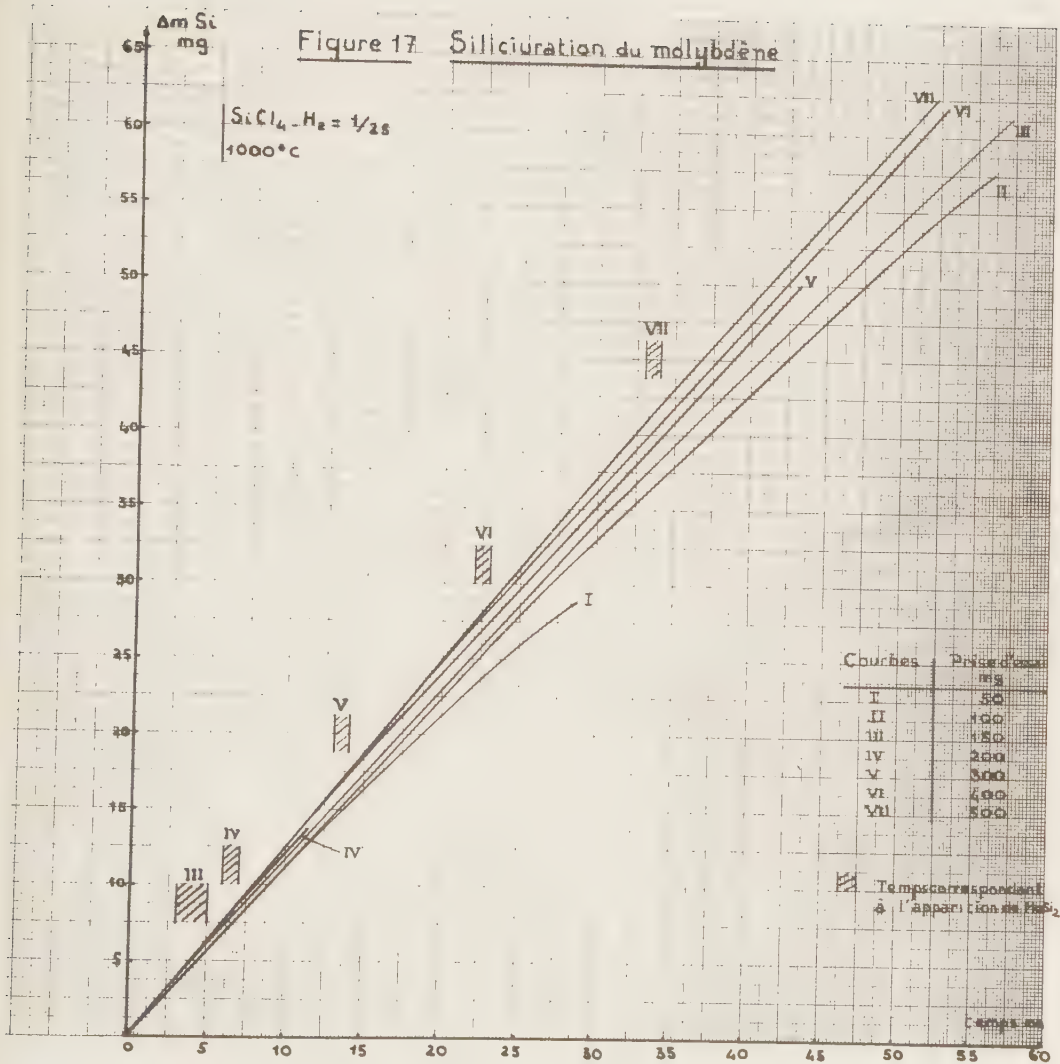


Figure 18

Silicuration de Mo_5Si_3

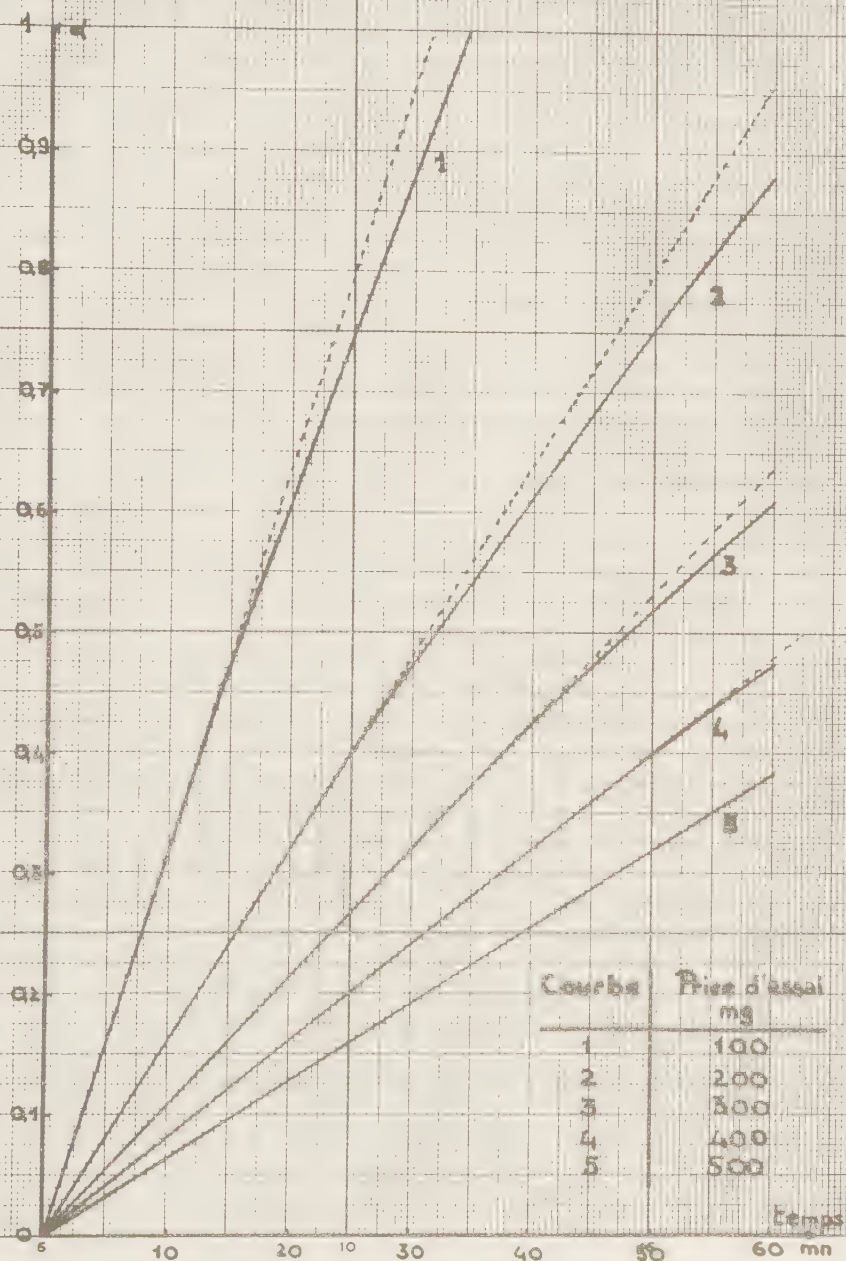


Figure 19 - Siliciuration du Molybdène

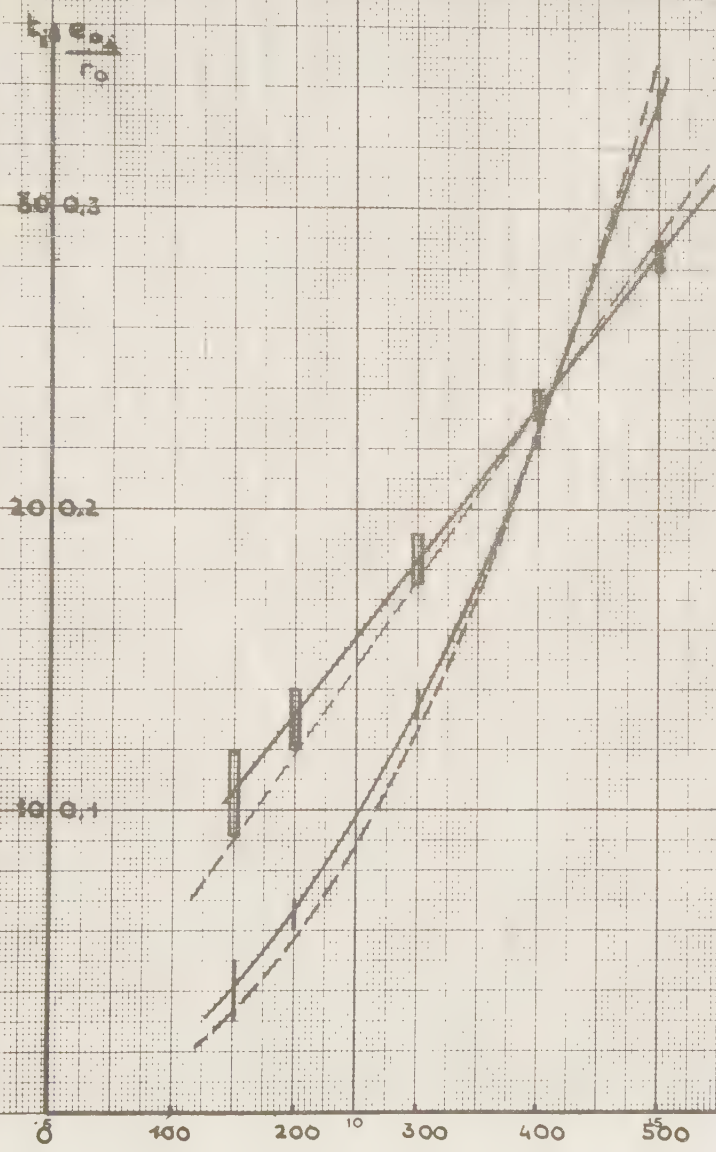
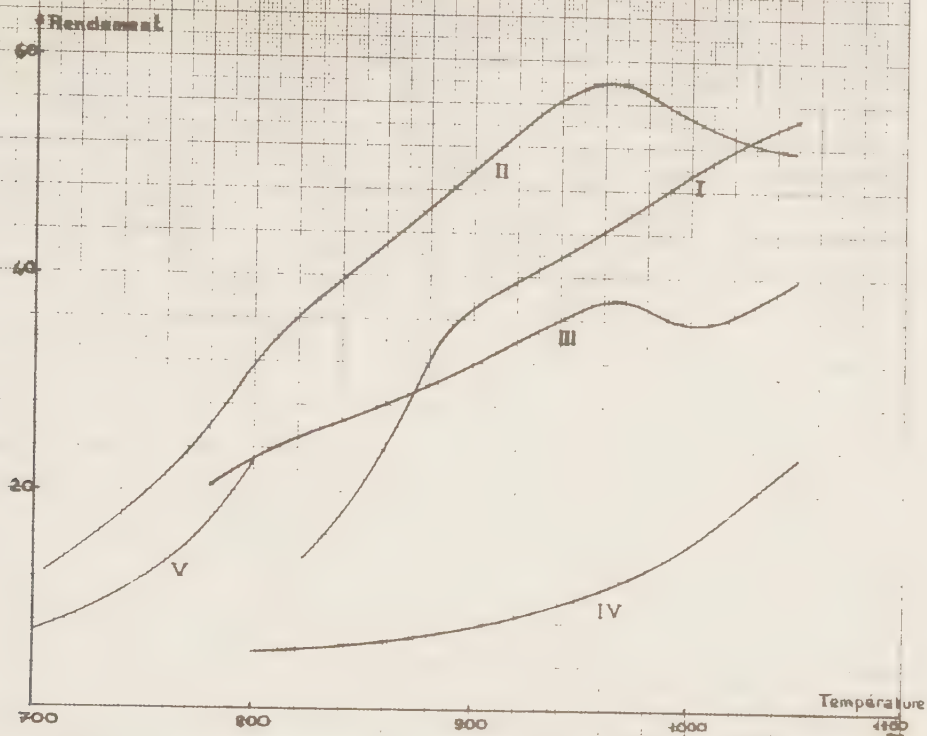


Figure 20



Mo_5Si_8	MoSi_2	Phases gazeuses
I	I'	$\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ (1/25)
II	II'	$\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ (1/25)
III	III'	$\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ (1/8)
IV	IV'	$\text{SiHCl}_3\text{-Ar}$ (1/25)
$\text{Mo}+2\text{Si}$		
V		$\text{SiHCl}_3\text{-H}_2$ (1/25)

